Die chemische und die elektrochemische Oxydation des as.m-Xylidins und seines Mono- und Di-Methylderivates

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Paul Müller

aus Lenzburg (Kt. Aargau)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1925

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548825_0127

Die chemische und die elektrochemische Oxydation des as.m-Xylidins und seines Mono- und Di-Methylderivates

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Paul Müller

aus Lenzburg (Kt. Aargau)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1925

Herrn *Paul Müller* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 12. März 1925 erlaubt, eine verkürzte Fassung seiner am 12. März 1925 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen und entliehen werden:

1. In der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. In der Universitätsbibliothek Basel;
3. In der Schweizerischen Landesbibliothek Bern.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. F. Fichter und Dr. H. Rupe.

Basel, den 12. März 1925.

Prof. Dr. *Aug. Hagenbach*
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die Zusammenstellung der Resultate gibt eine Inhaltsangabe des Manuskripts.

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen VIII Fasciculus Tertius. Jahrgang 1925.

MEINEN LIEBEN ELTERN
GEWIDMET

Die chemische und die elektrochemische Oxydation des as.m-Xylidins und seines Mono- und Di-Methylderivates[1]).

Fr. Goppelsroeder[2]) hat als einer der Ersten elektrochemische Oxydationsversuche an organischen Stoffen durchgeführt, und zwar wählte er vor allem Anilin und seine Homologen als Ausgangsmaterialien in der Absicht, mit Hilfe der neuen Oxydationsmethode unmittelbar technisch brauchbare Farbstoffe herzustellen, eine Hoffnung, die sich nicht erfüllt hat. Das Problem der elektrochemischen Oxydation aromatischer Basen ist seither in den verschiedensten Versuchsanordnungen wieder angepackt worden[3]), doch fehlte noch ein systematischer Vergleich der Wirkung rein chemischer und elektrochemischer Oxydation auf die Homologen des Anilins. Wir haben diesen Vergleich durchgeführt am as. m-Xylidin, weil wir durch die gleichzeitigen Untersuchungen von *Fr. Fichter* und *Jacques Meyer*[4]) über die Verhältnisse der elektrochemischen Oxydation des m-Xylols und des as. m-Xylenols genau unterrichtet waren, während die Untersuchungen von *Fr. Fichter* und *Emil Rothenberger*[5]) über Dimethylanilin als Grundlage für die Oxydationsversuche mit Dimethylxylidin dienen konnten.

1. Reinigung und Prüfung des as.m-Xylidins.

Die Base[6]) wurde acetyliert und das Acet-xylidid aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert, bis es den richtigen Smp. 129° aufwies. Zur Verseifung wurde das Acet-xylidid mit 30-proz. Schwefelsäure gekocht und die Base aus der alkalisch gemachten Lösung durch Wasser-

[1]) Bezüglich aller experimentellen Einzelheiten verweisen wir auf die handschriftliche Diss. des Hrn. *Paul Müller*, Basel 1925, einzusehen in der Anstalt für Anorganische Chemie.

[2]) Vgl. Nekrolog und Literaturverzeichnis Verh. Basler Naturf. Ges. **31**, 133 (1920); siehe auch *Coquillon*, C. r. **81**, 408 (1875).

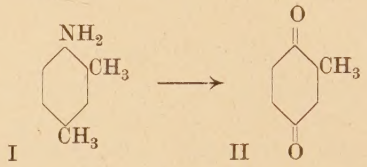
[3]) *K. Elbs*, Ch. Z. **17**, 210 (1893), Oxydation von Anilin in schwefelsaurer Lösung zu Chinon; *C. F. Boehringer & Söhne*, D. R. P. 117 129 (1901), Anwendung von Mangansalzen als Sauerstoffüberträger; Farbwerke vorm. *Meister, Lucius & Brüning* in Höchst a. M., D. R. P. 172 654 (1903), Vanadinsäure als Sauerstoffüberträger; *Vidal*, Engl. Pat. 573 (1903), Oxydation von Anilin in konz. Schwefelsäure zu p-Aminophenol; *A. Voigt*, Z. angew. Ch. **1894**, 107; *E. Szarvasy*, Z. El. Ch. **6**, 403 (1903); *R. Christeller*, Diss. Basel 1900, und *S. Klein*, Diss. München 1902, Oxydation von Anilin in alkalischer Lösung.

[4]) Helv. **8**, 74 (1925).

[5]) Helv. **5**, 166 (1922).

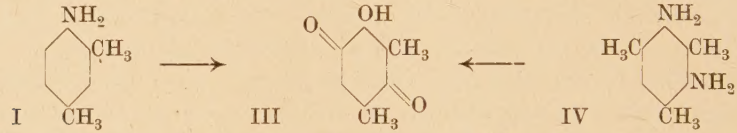
[6]) as.m-Xylidin wurde uns von der Chem. Fabrik vorm. *Sandoz* in Basel in ausgezeichnet reiner Qualität zur Verfügung gestellt, wofür wir auch hier herzlichst danken möchten.

dampf übergetrieben. Das erhaltene as.m-Xylidin (I) gibt, nach *E. Noelting* und *Th. Baumann*[1]) mit Chromsäure oxydiert, Toluchinon (II) vom Smp. 68° in schlechter Ausbeute; p-Xylochinon soll dabei nicht entstehen, seine Bildung würde auf einen Gehalt an p-Xylidin schliessen lassen. Diese Probe bietet ein vorzügliches Mittel zur Prüfung auf die Reinheit des as.m-Xylidins; wir haben unser Material immer wieder nach dieser Methode kontrolliert.



2. Oxydation des as. m-Xylidins mit Ferrichlorid.

Löst man 5 gr as.m-Xylidin in 100 cm³ 2-n. Schwefelsäure, vermischt mit 10 gr Ferrichlorid, und leitet Wasserdampf ein, so geht mit dem Dampf *Oxy-xylochinon* III über.



Das Oxy-xylochinon wird dem Destillat mit Äther entzogen; das Rohprodukt wiegt nach dem Trocknen auf Ton 0,2 gr. Es wird durch Umkrystallisieren aus Petroläther oder durch sehr vorsichtige Sublimation gereinigt, und schmilzt bei 102—103°. Nach dem Abdestillieren des Oxy-xylochinons kann man durch Alkalisieren und erneute Destillation mit Wasserdampf 3,7 gr unverändertes as. m-Xylidin zurückgewinnen; die Ausbeute an Oxy-xylochinon (0,2 gr Rohprodukt aus 1,3 gr Xylidin) beträgt 12% der Theorie.

Das Oxy-xylochinon wurde leicht und sicher erkannt durch die von seinen Entdeckern *R. Fittig* und *W. Siepermann*[2]) beschriebene sog. „Brunnenwasserreaktion", d. h. den schroffen Farbenumschlag aus Gelb in Violett schon durch die niedrige Hydroxylionenkonzentration des Calciumbicarbonat-haltigen Brunnenwassers. *Fittig* und *Siepermann* haben das Oxy-xylochinon aus Diamino-mesitylen (IV) durch Oxydation mit Ferrichlorid oder Kaliumdichromat gewonnen. Ein nach dieser Methode dargestelltes Präparat erwies sich durch den Mischschmelzpunkt mit dem unsrigen als völlig identisch; ebenso stimmte der Schmelzpunkt des Hydrats des Oxy-xylohydrochinons aus unserem Präparate (85°) mit dem von *Fittig* angegebenen (88—89°) überein.

Da Oxy-xylochinon durch die neue Darstellungsmethode aus dem leicht erhältlichen as.m-Xylidin nun bequem zugänglich geworden ist, prüften wir es auf seine Eignung als Indikator, wofür es *Fittig* und

[1]) B. **18**, 1151 (1885). [2]) A. **180**, 27 (1876).

Siepermann warm empfahlen. Mit Hilfe von Pufferlösungen nach *W. M. Clark*[1]) bestimmten wir den Farbenumschlag des Oxy-xylochinons zwischen $p_H = 4{,}8$ (gelb) und $p_H = 6{,}0$ (violett); es besitzt also ein ähnliches Anwendungsgebiet wie Methylrot ($p_H = 4{,}2$ bis $p_H = 6{,}3$) oder Methyl-orange ($p_H = 3{,}1$ bis $p_H = 4{,}4$), vor welchen es aber den Vorzug einer viel weitergehenden, auffälligeren Farbänderung aufweist. In der Tat zeigten Versuche im Unterrichtslaboratorium, dass Oxy-xylochinon von Ungeübten mit Vorteil an Stelle von Methyl-orange verwendet werden kann; man benützt am besten eine Lösung von 0,02 gr Oxy-xylochinon in 100 cm^3 50-proz. Alkohol, die haltbarer ist als eine wässrige Lösung.

3. Oxydation des as.m-Xylidins mit Sulfomonopersäure.

Wir prüften nun die Wirkung der kräftigsten chemischen Oxydationsmittel, um Parallelen zur elektrochemischen Oxydation zu finden, wie Kaliumpermanganat und Schwefelsäure, Bleidioxyd und Schwefelsäure, und Sulfomonopersäure: die Versuche verliefen in allen drei Fällen in derselben Richtung, indem bei Aufarbeitung in der Wärme p-Xylochinon entstand, was weiter unten erklärt werden wird. Die Ausbeute ist aber weitaus am besten mit Sulfomonopersäure; wir beschränken uns deshalb auf die Beschreibung dieser Versuche.

5 gr as. m-Xylidin werden in 100 cm^3 2-n. Schwefelsäure gelöst; dann wird Sulfomonopersäure zugegeben, die ihrerseits aus 10 gr Kaliumpersulfat und 11 gr konz. Schwefelsäure durch Mischen in der Reibschale und Verdünnen mit Eis auf 100 cm^3 hergestellt war. Die Menge der Sulfomonopersäure beträgt unter der Voraussetzung quantitativen Verlaufs der Reaktion zwischen Persulfat und Schwefelsäure 4,22 gr; 1 Mol Sulfomonopersäure auf 1 Mol Xylidin würde 4,71 gr H_2SO_5 auf 5 gr $C_8H_{11}N$ verlangen. Je nach der Methode der Aufarbeitung ergibt das Oxydationsgemisch verschiedene Produkte.

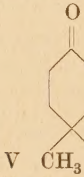
Bei sofortiger Destillation mit Wasserdampf erhält man p-Xylochinon vom Smp. 123,5°; in den letzten Destillaten lässt sich Oxy-xylochinon durch die „Brunnenwasserreaktion" nachweisen.

Lässt man zuerst 24 Stunden stehen und destilliert erst dann mit Wasserdampf, so erhält man zu allererst einige nach Nitroxylol riechende Öltropfen, dann folgt wieder p-Xylochinon und etwas Oxy-xylochinon.

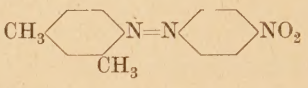
Es muss angesichts der Bildung von p-Xylochinon ausdrücklich betont werden, dass das angewandte as.m-Xylidin zuverlässig gereinigt und sicher frei von p-Xylidin war. In der Tat klärte sich auch die Bildung des p-Xylochinons aus as.m-Xylidin in ganz einfacher Weise auf. Lässt man nämlich das Reaktionsgemisch von as.m-Xylidin und Sulfomonopersäure 10 Tage lang im verschlossenen Gefäss bei (nicht zu niedriger) Zimmertemperatur stehen, schüttelt dann einmal mit

[1]) The determination of hydrogen ions, *Williams & Wilkins Co.*, Baltimore 1923.

Äther zur Entfernung von Chinonen und von Nitroxylol, und extrahiert hierauf zehnmal mit viel Äther, so erhält man nach dem Trocknen mit Calciumchlorid und Abdestillieren des Äthers einen Rückstand, der nach mehrtägigem Stehen krystallisiert (ca. 0,5 gr). Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schmolzen die Krystalle bei 53°; sie wurden als das von *E. Bamberger* und *F. Brady*[1]) entdeckte 2,4-Dimethyl-chinol (V) resp. Dimethyl-chinol-hydrat erkannt durch ihren Smp., durch die Reduktion zu Xylenol mit Zinkstaub und Ammoniumchloridlösung, und durch die Bildung des Kondensationsproduktes mit p-Nitrophenylhydrazin, dunkel orange gefärbte Nadeln vom Smp. 126—127°, das nach *E. Bamberger*'s neueren Anschauungen[2]) die Konstitution eines Nitrobenzol-azo-xylol (VI) aufweist.

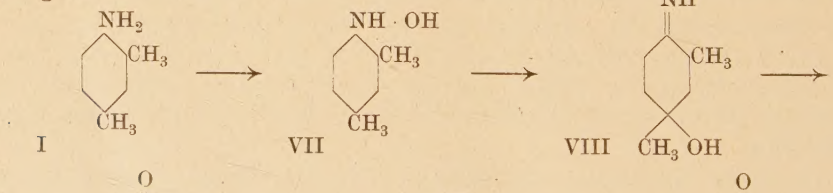


V

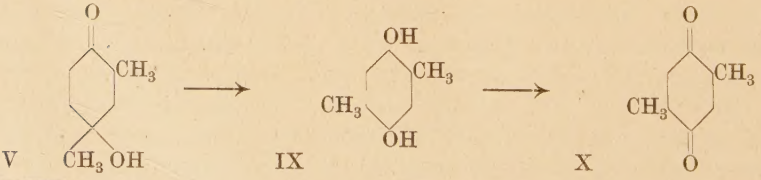


VI

Das Auffinden von 2,4-Dimethyl-chinol als Oxydationsprodukt in kalter saurer Lösung erklärt nun die beim Aufarbeiten in der Wärme beobachtete Bildung von p-Xylochinon vollkommen; denn Chinole lagern sich beim Kochen mit verdünnter Säure unter Verschiebung eines Alkyls in Hydrochinone um. Der Verlauf der Oxydation von as. m-Xylidin mit Sulfomonopersäure ist demnach folgendermassen aufzufassen: Zuerst entsteht durch Angriff der Aminogruppe m-Xylylhydroxylamin (VII), das nach *Bamberger* und *Brady* in Gegenwart verdünnter Schwefelsäure rasch in Imino-dimethyl-chinol (VIII) umgelagert und durch längeres Stehenlassen mit Schwefelsäure zum 2,4-Dimethyl-chinol (V) verseift wird; aus letzterem aber entsteht in der Wärme p-Xylohydrochinon (IX), das durch Oxydation (mit Hilfe unverbrauchter Sulfomonopersäure) in p-Xylochinon (X) übergeht:



I VII VIII



V IX X

[1]) B. **33**, 3642 (1900).

[2]) B. **35**, 1424 (1902); der experimentelle Beweis für die Konstitution des hier vorliegenden Kondensationsproduktes ist noch nicht erbracht.

Die Reaktion ist vergleichbar der Oxydation von m-Xylenol zu 2,4-Dimethyl-chinol, die *E. Bamberger*[1]) mit neutralisierter Sulfomonopersäure durchgeführt hat; ein analoger Übergang vom m-Xylol zum p-Xylochinon wurde kürlich von *Fr. Fichter* und *Jacques Meyer*[2]) elektrochemisch verwirklicht.

Auf folgendem Wege gelang es auch, die einzelnen Stufen obiger Oxydationsreihe (mit Ausnahme von m-Xylyl-hydroxylamin, das weder als solches noch in Form eines direkten Abkömmlings zu fassen war) analytisch nachzuweisen. Nach beendeter Oxydation wurde die Lösung auf 500 cm³ gebracht und in zwei Hälften geteilt. Die eine wurde neutralisiert und daraus das unveränderte Xylidin abdestilliert, das durch Titration mit 0,1-n. Natriumnitritlösung bestimmt wurde. Die andere Hälfte wurde mit 20 gr Zinkstaub reduziert, darauf alkalisiert und Xylidin und Ammoniak abdestilliert; im Destillat wurde die Summe der Basen alkalimetrisch unter Verwendung von Kongorot als Indikator, und das Xylidin allein wieder mit Nitrit bestimmt. Das Mehr an Xylidin gegenüber dem unveränderten, in der ersten Hälfte bestimmten entspricht dem vorhandenen Iminochinol, das Ammoniak entspricht dem durch Verseifung des Iminochinols entstandenen Chinol. Von 5 gr as.m-Xylidin waren unverändert 0,72 gr, verbraucht somit 4,28 gr; nach der Reduktion mit Zinkstaub wurden gefunden 2,66 gr Xylidin (aufs ganze berechnet), oder, vermindert um die 0,72 gr, 1,94 gr Xylidin entsprechend 2,196 gr Imino-dimethyl-chinol oder 45,3% Ausbeute aus den verbrauchten 4,28 gr Xylidin. Endlich wurde soviel Ammoniak gefunden, als 2,64 cm³ n. Salzsäure entspricht, woraus sich 0,36 gr Chinol berechnen, das entweder als solches oder in Form seiner Umwandlungsprodukte p-Xylohydrochinon oder p-Xylochinon vorhanden war; die Ausbeute an Chinol entspricht 6,53%.

4. Oxydation mit dem Peroxyd aus Chromosalzen.

Jean Piccard[3]) hat gezeigt, dass sich aus Chromosalzen mit überschüssigem Sauerstoff intermediär ein Primäroxyd bildet, das energisch oxydierend wirkt. Dieses Primäroxyd ist ebenfalls imstande, as.m-Xylidin zum 2,4-Dimethyl-chinol zu oxydieren. Man löst 1 gr as.m-Xylidin in 200 cm³ 2-n. Schwefelsäure, leitet einen kräftigen Sauerstoffstrom ein und gibt 0,1-n. Chromo-acetatlösung in Portionen von 30 cm³ zu, wobei sich eine rotviolette Färbung einstellt. Beim Extrahieren mit Äther erhält man einen öligen, nach p-Xylochinon riechenden Rückstand, der deutlich die Chinolreaktion gab.

5. Elektrochemische Oxydation des as.m-Xylidins an Bleidioxydanoden in saurer Lösung.

7,5 gr as.m-Xylidin werden in 400 cm³ 2-n. Schwefelsäure gelöst und in einem voroxydierten Bleitopf mit 0,0023 Amp./cm² anodischer Stromdichte elektro-oxydiert, während eine rotierende Bleikathode, in einem Diaphragma mit 2-n. Schwefelsäure steckend, das Durchrühren besorgt. Die Temperatur wurde durch äussere Kühlung auf 12—15° gehalten. Der Elektrolyt färbt sich erst violett, wird nach dem Durchsenden von 2 Farad/Mol tiefbraun und nach 4 Farad/Mol, entsprechend dem Doppelten der für Imino-2,4-dimethyl-chinol berechneten Strommenge, wieder fast farblos (schwach bräunlich). Das Xylidin ist dann verschwunden; dafür enthält die Lösung Imino-2,4-dimethyl-chinol, das man je nach der Aufarbeitungsmethode in verschiedene Stoffe umwandeln kann.

[1]) B. **36**, 2028, 2032 (1903). [2]) Helv. **8**, 74 (1925). [3]) B. **46**, 2477 (1913).

a) Man erhält 2,4-Dimethyl-chinol, wenn man den Elektrolyten 10—12 Tage bei hoher Zimmertemperatur (22—25°) stehen lässt; man filtriert etwas Harz und p-Xylochinon ab, extrahiert einmal mit Äther zur Entfernung von gelöstem p-Xylochinon, und zieht dann zehn- bis zwanzigmal mit viel Äther aus. Diese Extrakte liefern nach dem Trocknen und Abdestillieren ca. 1 gr krystallisiertes 2,4-Dimethyl-chinol; daneben ist öliges as. m-Xylenol nachweisbar (durch Bildung von Tribrom-m-xylenol, Smp. 179—180°).

Die gute Ausbeute an 2,4-Dimethyl-chinol erlaubte bequem die Reinigung durch Umkrystallisieren und die Ausführung von Elementaranalysen. Das aus Wasser erhaltene 2,4-Dimethyl-chinol-hydrat besteht aus wohl ausgebildeten farblosen Krystallen vom Smp. 53—54°.

0,2083 gr Subst. gaben 0,4688 gr CO_2 und 0,1439 gr H_2O

$C_8H_{12}O_3$ Ber. C 61,50 H 7,75%

Gef. „ 61,38 „ 7,73%

Aus konzentrierten wässrigen Lösungen erhält man unter Umständen wasserfreies 2,4-Dimethyl-chinol vom Smp. 73—73,5°.

0,1659 gr Subst. gaben 0,4253 gr CO_2 und 0,1117 gr H_2O

$C_8H_{10}O_2$ Ber. C 69,53 H 7,30%

Gef. „ 69,91 „ 7,53%

Das 2,4-Dimethyl-chinol wurde auch durch sein Kondensationsprodukt mit p-Nitrophenylhydrazin charakterisiert.

b) Man erhält aus dem Elektrolyten p-Xylohydrochinon, wenn man 15—30 Minuten lang Wasserdampf einleitet zur Verseifung des Imino-2,4-dimethyl-chinols und zur Umlagerung des 2,4-Dimethyl-chinols; aus der erkalteten Lösung extrahiert Äther das p-Xylohydrochinon vom Smp. 210° [1]).

c) Verfährt man zunächst wie unter b), setzt aber dann Ferrichlorid zu und destilliert mit Wasserdampf, so erhält man p-Xylochinon, das nach dem Sublimieren den Smp. 123—124° aufwies. Mit einem Überschuss von Brom entsteht das goldgelbe Dibrom-p-xylochinon vom Smp. 184° [2]).

d) Durch Analysen analog den in Abschnitt 3 geschilderten gelang es, den Nachweis von Imino-2,4-dimethyl-chinol im Elektrolyten zu führen und die einzelnen Bestandteile zu bestimmen. Folgende Zusammenstellung orientiert über die Resultate:

Strommenge . . .	2 Farad/Mol.	4 Farad/Mol., I. Vers.	4 Farad/Mol., II. Vers.
Xylidin angewandt	7,5 gr	7,5 gr	7,5 gr
Xylidin verbraucht	6,92 gr	7,5 gr	7,5 gr
Iminochinol . . .	3,60 gr (52,0%)	3,54 (47,2%)	3,72 (49,6%)
Chinol (aus NH_3 ber.)	1,53 gr (19,5%)	2,52 (29,9%)	2,8 (33,2%)

[1]) *R. Nietzki*, A. **215**, 169 (1882), Smp. 212°.

[2]) *Carstanjen*, J. pr. [2] **23**, 432 (1881).

Die geschilderte elektrochemische Oxydationsmethode erlaubt in sehr glatter Weise und mit guter Ausbeute die Umwandlung von as.m-Xylidin in 2,4-Dimethyl-chinol, und bildet eine zweite elektrochemische Darstellungsmethode dieses Chinols, das schon *Fr. Fichter* und *Jacques Meyer*[1]) aus as.m-Xylenol durch anodische Oxydation erhalten haben. Die Oxydation des as.m-Xylidins erfolgt an der Anode in derselben Richtung wie mit den kräftigsten chemischen Oxydationsmitteln, aber die Ausbeute an Chinol ist bei der elektrochemischen Oxydation am besten.

6. Elektrochemische Oxydation des as.m-Xylidins an Platinanoden in saurer Lösung.

Arbeitet man mit etwa 0,4 Amp./cm² anodischer Stromdichte an Platinanoden, während die in einer Tonzelle steckende rotierende Bleikathode rührt, so tritt vorübergehend eine violette Färbung auf, die sich aber bald in Braun verwandelt, und man erhält unter ganz ähnlichem Verlauf des Versuchs wie an Bleidioxydanoden Imino-2,4-dimethyl-chinol, 2,4-Dimethyl-chinol, und sein Umlagerungs- bezw. Oxydationsprodukt p-Xylochinon, von dem bei direkter Aufarbeitung mit Wasserdampf schon ohne Zusatz von Ferrichlorid mehr erhalten wird als mit Bleidioxydanoden. Die in der oben beschriebenen Weise durchgeführte analytische Bestimmung ergab nach 2 Farad/Mol:

Xylidin angewandt . . .	7,5 gr
Xylidin verbraucht . . .	3,6 gr
Iminochinol	1,82 gr (50,5%)
Chinol	0,83 gr (20,5%)

Es ist weniger Xylidin angegriffen worden als an Bleidioxydanoden, dafür aber ist, wie die reichlichere p-Xylochinonbildung beweist, die Oxydation weiter fortgeschritten.

Wenn man bei den Versuchen mit Platinanoden die Stromdichte heruntersetzt auf 0,0056 Amp./cm², d. h. also auf einen Wert, der dem bei Bleidioxydanoden angewandten (0,0023) vergleichbar ist, so tritt die mehrfach erwähnte Violettfärbung viel stärker auf und bleibt auch länger bestehen. Ferner beobachtet man, im Gegensatz zu den Versuchen mit hoher Stromdichte an Platin oder mit niederer Stromdichte an Bleidioxyd, im Wasserdampfdestillat bei sofortiger Aufarbeitung mehr Oxy-xylochinon, das meist im Gemisch mit p-Xylochinon erhalten, aber durch die „Brunnenwasserreaktion" sicher erkannt wurde.

Wir haben uns sehr viel Mühe gegeben, den violett gefärbten Körper (der Seide und tannierte Baumwolle anfärbt und somit ein wenig vom Traum der Pioniere auf diesem Gebiet erfüllt) zu isolieren; er lässt sich mit Tannin fällen, doch ist weder das fast schwarze Tannat noch die daraus mit verdünntem Ammoniak frei gemachte, dunkel rotbraune Farbbase krystallisch. Vorläufige Elementaranalysen der wahrscheinlich nicht einheitlichen, vielleicht auch teilweise zersetzten Farbstoffbase lassen der Vermutung Raum, dass ein Triphenylmethanabkömmling vorliegt. Um einen solchen zu

[1]) Helv. **8**, 80 (1925).

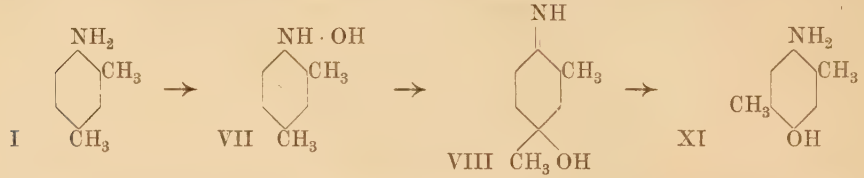
bilden, wäre die Oxydation eines Methyls zur Aldehydgruppe der einfachste Weg. Man kann also die Hypothese aufstellen, an der Platinanode werde nicht bloss die Aminogruppe, sondern auch eine Seitenkette angegriffen. Der so entstehende Aldehyd oder seine farbigen Kondensationsprodukte unterliegen aber weiterer Oxydation — die Färbung verschwindet wieder bei fortgesetzter Elektrolyse. Durch die Gegenwart dieser oxydierbaren Zwischenprodukte wird die Anode soweit depolarisiert, dass auch reichlicher Oxy-xylochinon entsteht, das sich sonst bei der elektrochemischen Oxydation nur vorübergehend und in Spuren zeigt, insofern es dem gänzlichen Abbau leicht anheimfällt.

Von chemischen Oxydationsmitteln zeigt die Bildung des violetten Farbstoffs am deutlichsten Braunstein in kalter verdünnter Schwefelsäure.

Folgende, durch Analyse eines Oxydationsversuchs an Platinanoden mit niederer Stromdichte gewonnenen Analysenresultate erlauben einen Überblick über die Verteilung der Oxydationswirkung:

61,3% unverändertes Xylidin
8,8% Imino-2,4-dimethyl-chinol
0 2,4-Dimethyl-chinol
1,3% Oxy-xylochinon und p-Xylochinon
28,6% Farbstoff, Harz, Kohlendioxyd

Anhangsweise sei erwähnt, dass die elektrochemische Oxydation einer Lösung von as. m-Xylidin in konz. Schwefelsäure an Platinanoden zum p-Amino-2,5-xylenol (XI) führt[1]), das sich durch die Blaufärbung mit alkalischer α-Naphtollösung und Luft sowie durch die mit Chloranil auftretende rotviolette Färbung[2]) nachweisen liess.



7. Chemische und elektrochemische Oxydationsversuche mit as.m-Xylidin in neutraler und alkalischer Lösung.

In alkalischer Lösung bzw. Emulsion wird as.m-Xylidin durch chemische Oxydationsmittel (Kaliumferricyanid, Kaliumpermanganat) sowie an Platinanoden zu Azo-m-xylol oxydiert; ebenso wirkt die Platinanode in essigsaurer, mit Natriumacetat versetzter Lösung, doch verlaufen diese elektrochemischen Oxydationen nicht glatt, weil das Azo-m-xylol seinerseits an der Anode weiter oxydiert wird, was zu harzartigen Stoffen oder Stoffgemischen führt[3]). *R. Christeller*[4]) hat die Umwandlung von as.m-Xylidin in Azo-m-xylol elektrochemisch unter Anwendung von alkoholischer Kalilauge als Lösungsmittel mit besserem Erfolg durchgeführt, denn der wirksame Depolarisator Alkohol schützte das Azo-m-xylol vor weiterer Veränderung. Die Wirkung von neutralisierter Sulfomonopersäure, die zur Bildung von Nitroso-m-xylol führt, liess sich elektrochemisch nicht nachahmen, weil die neutrale Reaktion an der Anode nicht aufrecht erhalten blieb; sobald aber Alkali zugesetzt wurde, entstand stets nur Azo-m-xylol. Die elektrochemischen Oxydationsversuche in alkalischem Medium haben somit keine bemerkenswerten Ergebnisse geliefert, denn gerade die charakteristische heftige Wirkung des anodischen Sauerstoffs schiesst unter diesen Umständen weit über das Ziel der Bildung einfacher Oxydationsprodukte hinaus.

[1]) Vgl. *E. Bamberger*, B. **33**, 3649 (1900).
[2]) *H. Goldschmidt* und *H. Schmid*, B. **18**, 570 (1885).
[3]) Vgl. *Fr. Fichter* und *Wolfgang Jaeck*, Helv. **4**, 1000 (1921).
[4]) Diss. Basel 1900.

8. Oxydation von Dimethyl-as.m-xylidin mit Sulfomonopersäure.

Zur Darstellung von Dimethyl-as.m-xylidin wurden 121 gr as.m-Xylidin in 300 cm³ Äther gelöst, mit 200 gr trockenem gepulvertem Kaliumcarbonat versetzt, und dann unter lebhaftem Rühren 252 gr Dimethylsulfat zugetropft. Zum Schluss erhält man noch 30 Minuten im Sieden, kühlt ab, versetzt mit Wasser, hebt die ätherische Schicht ab, trocknet sie mit entwässertem Natriumsulfat, destilliert den Äther ab, und acetyliert die erhaltene Mischung von Dimethyl-xylidin, Monomethyl-xylidin und Xylidin mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid. Bei der Destillation im Vakuum (12—15 mm) geht zuerst Essigsäure-anhydrid über (85°), dann folgt Dimethyl-xylidin. Man unterbricht bei 105°, um keine Acetylverbindungen mit überzutreiben. Das essigsäurehaltige Dimethyl-xylidin wird aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf überdestilliert und schliesslich unter Zusatz von etwas Zinkstaub rektifiziert, indem die zwischen 202 und 206° siedende Fraktion[1]) als rein betrachtet wurde. Ausbeute 50—60 gr Dimethyl-xylidin.

25 gr Kaliumpersulfat werden mit 16,6 cm³ konz. Schwefelsäure verrieben, mit Eis verdünnt, und mit festem Natriumcarbonat bis zur schwach sauren Reaktion neutralisiert[2]). Man gibt 10 gr Dimethyl-xylidin zu, schüttelt kräftig, und lässt über Nacht im Eisschrank stehen. Nach der Entfernung von etwas Harz wird mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht und das unveränderte Dimethyl-xylidin mit Äther ausgezogen. Hierauf wird wieder schwach angesäuert, und mit kaltgesättigter Pikrinsäurelösung versetzt; es fallen hellgelbe, glänzende, verfilzte Nädelchen des Dimethyl-xylidinoxyd-pikrats aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 134—136° (unter Zersetzung), ganz frisch dargestellt den Smp. 138° aufweist. Ausbeute ca. 10 gr.

0,4178 gr Subst. gaben 54,8 cm³ N_2 (17°, 735 mm)
$C_{16}H_{18}O_8N_4$ Ber. N 14,22% Gef. N 14,46%

Um ganz sicher zu gehen, wurde zum Vergleich das Pikrat des as.m-Xylidins dargestellt, durch Mischen molekularer Mengen von as. m-Xylidin und Pikrinsäure und Umkrystallisieren des Salzes aus Alkohol; es bildet grobe gelbe Prismen, dunkler als das Pikrat des Dimethyl-xylidinoxyds. Smp. 121—123°. Mit Natronlauge scheidet es sofort Dimethyl-xylidin als Öltröpfchen ab. Bei der Elementaranalyse verpufft das Xylidin-pikrat (im Gegensatz zum Dimethyl-xylidinoxyd-pikrat) leicht, man muss deshalb mit viel gepulvertem Kupferoxyd mischen und langsam verbrennen.

0,3413 gr Subst. gaben 0,6221 gr CO_2 und 0,1432 gr H_2O
0,3299 gr Subst. gaben 43,8 cm³ N_2 (19°, 752,5 mm)
$C_{16}H_{18}O_7N_4$ Ber. C 50,77 H 4,80 N 14,82%
Gef. „ 49,7 „ 4,69 „ 15,15%

Es hat sich somit ergeben, dass neutralisierte Sulfomonopersäure das Dimethyl-as.m-xylidin XII zum entsprechenden Aminoxyd XIII

[1]) *H. vom Baur* und *W. Staedel*, B. **16**, **32** (1883), Sdp. 203—205°.
[2]) Vgl. *E. Bamberger* und *L. Rudolf*, B. **35**, 1082 (1902).

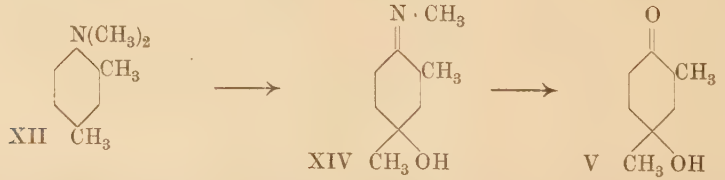
oxydiert, in voller Übereinstimmung mit den Entdeckungen von *E. Bamberger* und *Leo Rudolf*[1]) am Dimethyl-anilin

9. Elektrochemische Oxydation von Dimethyl-as. m-xylidin an Bleidioxyd- und Platin-anoden.

9,3 gr Dimethyl-xylidin werden in 100 cm³ 2-n. Schwefelsäure gelöst, auf 400 cm³ verdünnt, und in einem voroxydierten Bleitopf mit 0,0047 Amp./cm² anodischer Stromdichte und mit 4 Farad/Mol oxydiert, während eine Bleikathode mit Tonzelle rotiert und rührt, und die Temperatur durch äussere Kühlung auf 12—15° erhalten wird. Der Elektrolyt wird zehn- bis zwanzigmal mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung getrocknet und vom Äther befreit. Es hinterbleiben 5,4 gr eines dicken Öls, das bald erstarrt, und auf Ton gestrichen, 3 gr Krystalle zurücklässt: es handelt sich wieder um 2,4-Dimethyl-chinol, von dem unter Berücksichtigung von 0,9 gr zurückgewonnenem Dimethyl-xylidin also 36% Stoffausbeute direkt fest erhalten wurden.

An Platinanoden verläuft mit 0,0056 Amp./cm² Stromdichte der Versuch ähnlich; mit höherer Stromdichte ist die Ausbeute geringer, weil viel durch Abbau verloren geht.

Vergleicht man die Oxydation des Dimethyl-as. m-xylidins durch Sulfomonopersäure mit der elektrochemischen Oxydation, so fällt die intensive Wirkung des anodischen Sauerstoffs, der die ganze Dimethylaminogruppe hinauswirft, in die Augen. Der Weg vom Dimethyl-as. m-xylidin zum 2,4-Dimethyl-chinol führt vermutlich über ein monomethyliertes Iminochinol XIV:



Es gelang uns bis jetzt nicht, einen experimentellen Beweis für diese Hypothese beizubringen, doch wird sie durch das Verhalten des Monomethyl-xylidins gestützt. Auch konnten wir nicht entscheiden, ob an der Anode das Dimethyl-xylidinoxyd XIII als Zwischenglied zwischen XII und XIV entsteht.

10. Elektrochemische Oxydation von Monomethyl-as. m-xylidin.

Es ist nicht leicht, reines Monomethyl-as.m-xylidin in grösserer Menge darzustellen. Am besten gelangt man zum Ziel, wenn man zuerst as.m-Xylidin (1 Mol.) mit 1 Mol. Dimethylsulfat methyliert und das erhaltene Basengemisch durch fraktionierte

[1]) B. **35**, 1082 (1902); vgl. auch *E. Bamberger* und *F. Tschirner*, B. **32**, 342 (1899).

Destillation vorläufig trennt; Monomethyl-xylidin siedet bei 220.5—221.5° und somit höher als Xylidin (212°) und Dimethyl-xylidin (203—205°). Aus dem rohen Monomethyl-xylidin wird durch Nitrit in salzsaurer Lösung das Nitrosamin dargestellt und dieses nach *J. Pinnow* und *P. R. Oesterreich*[1]), aber unter Verwendung von Zinkstaub und Salzsäure, reduziert. Die Ausbeute beträgt etwa 10% vom angewandten Xylidin. Ein Versuch, die monomethylierte Base nach dem Verfahren von *Paul Hepp*[2]) durch Methylieren von Acet-xylidid darzustellen, scheiterte daran, dass bei der Verseifung des Methyl-acetyl-xylidins mit Salzsäure im Rohr das Methyl ebenfalls teilweise wieder abgespalten wurde.

2,05 gr Monomethyl-as.m-xylidin in 150 cm^3 2-n. Schwefelsäure wurden an voroxydierter Bleidioxydanode mit 0,012 Amp./cm^2 unter Verwendung eines Diaphragmas mit 5,8 Farad/Mol. oxydiert, dann mit Bariumhydroxyd alkalisch gemacht, mit Kohlendioxyd das überschüssige Bariumhydroxyd gebunden, und der Niederschlag von Bariumsulfat und Bariumcarbonat abfiltriert. Das Filtrat gab bei zehnmaliger Extraktion mit Äther 1,3 gr dickes Öl, das beim Erwärmen mit Natronlauge Methylamin, erkennbar am Geruch und an der Bläuung von Lackmuspapier, abspaltet, und demnach das Methyl-imino-2,4-dimethyl-chinol XIV enthält. Nach mehrtägigem Stehen erstarrt das Öl krystallinisch und gibt auf Ton 0,8 gr festes rohes 2,4-Dimethyl-chinol, entsprechend ca. 40% Ausbeute. Verseift man das Methylimino-2,4-dimethyl-chinol im Elektrolyten durch Erwärmen der alkalisch gemachten Lösung, säuert hierauf an und setzt Ferrichlorid zu, so treibt Wasserdampf p-Xylochinon über, 0,3 gr aus 2 gr Monomethyl-xylidin, entsprechend 15% Ausbeute.

11. Zusammenfassung.

as.m-Xylidin, sein Monomethyl- und sein Dimethyl-derivat werden in schwefelsaurer Lösung an Beidioxyd- und an Platin-anoden zu 2,4-Dimethyl-chinol oxydiert, dessen Darstellung durch die neuen Reaktionen weiter ausgebaut worden ist. Je nach der Aufarbeitung lässt sich das Chinol oder die Produkte seiner Umlagerung und Weiteroxydation, p-Xylohydrochinon und p-Xylochinon fassen. Von chemischen Oxydationsmitteln erreicht dasselbe Ziel, mit allerdings schlechterer Ausbeute, vom as.m-Xylidin ausgehend, am besten Sulfomonopersäure; Dimethyl-as.m-xylidin aber wird von Sulfomonopersäure nur bis zum Dimethyl-as.m-xylidinoxyd oxydiert. An Platinanoden wird as.m-Xylidin in verdünnter Schwefelsäure bei niederer Stromdichte an einer Methylseitenkette angepackt, wodurch einerseits Bildung eines violetten Farbstoffs (oder Farbstoffgemischs), anderseits infolge Depolarisation der Anode, Bildung von Oxy-xylochinon veranlasst wird; letzteres Oxydationsprodukt entsteht rein chemisch am glattesten durch die Wirkung von Ferrichlorid. Es ist als Indikator von hoher Empfindlichkeit für Hydroxylion brauchbar.

[1]) B. **31**, 2930 (1898). [2]) B. **10**, 327 (1877).

Zusammenfassung der Resultate.

(Zugleich Inhaltsangabe der handschriftlichen Dissertation.)

Die *chemische* sowohl wie die *elektrochemische Oxydation* verlaufen an den drei von uns untersuchten arom. Basen im allgemeinen ziemlich glatt. Fast immer greift der aktive Sauerstoff zuerst am Stickstoff an.

B. Oxydation von as.m-Xylidin.

I. Chemische Oxydation von as.m-Xylidin.

1. Oxydation in saurer Lösung mit Chromsäure.

Chromsäure gibt, wie *E. Nölting* und *Th. Baumann* gefunden haben, *Toluchinon.*

2. Oxydation in saurer Lösung mit Ferrichlorid.

Ferrichlorid oxydiert nach unsern Beobachtungen zu *Oxyxylochinon.* Dieser Körper ist schon von *Fittig* 1876 auf anderem Wege dargestellt worden. Er wurde von uns in die Stufenreihe der Wasserstoffionenkonzentration eingereiht und dabei wurde gefunden, dass er mit Vorteil an Stelle von Methylorange in der Alkalimetrie und Acidimetrie verwendet werden könnte.

3. Oxydation in saurer Lösung mit Caro'scher Säure.

Caro'sche Säure gibt mit as.m-Xylidin zuerst Iminochinol, das beim Stehenlassen bei 22—25° C. zu Dimethylchinol verseift wird. Das Dimethylchinol entsteht in einer Ausbeute von 10%. Durch Erwärmen in saurer Lösung auf 100° C erhält man daraus durch Umlagerung p-Xylohydrochinon, das leicht zu p-Xylochinon oxydiert werden kann.

4. Oxydation in saurer Lösung mit Bleidioxyd.

Bleidioxyd oxydiert as.m-Xylidin ebenfalls in kleiner Menge zu Dimethylchinol. Dieses wurde aber nicht als solches, sondern durch das daraus durch Umlagerung und Oxydation entstandene p-Xylochinon nachgewiesen.

5. Oxydation in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat.

Der Oxydationsverlauf mit Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel ist ziemlich der gleiche, wie bei der Oxydation mit Bleidioxyd. Wie dort, so sind auch hier die Ausbeuten an kristallisierten Stoffen schlecht.

6. Oxydation in saurer Lösung mit Mangandioxyd.

Mangandioxyd gibt in der Kälte einen violetten Farbstoff, der mit dem Farbstoff identisch zu sein scheint, der bei der Elektrolyse in saurer Lösung an Platin bei niederer Stromdichte erhalten wird.

7. Oxydation in saurer Lösung mit dem aus Chromochlorid erhaltenen Chromperoxyd.

Auch mit diesem Oxydationsmittel entsteht Dimethylchinol in gerade noch nachweisbarer Menge.

8. Oxydation in neutraler Lösung mit Caro'schem Reagens.

Oxydiert man in neutraler Lösung mit *Caro*'schem Reagens, so entsteht Nitrosoxylol, das aber nicht als solches nachgewiesen werden konnte, sondern das an der Fähigkeit erkannt wurde, sich mit as. m-Xylidin zu Azoxylol zu kondensieren.

9. Oxydation in alkalischer Emulsion mit Kaliumferricyanid.

In alkalischer Emulsion wird as. m-Xylidin durch *Kaliumferricyanid* zu Azoxylol oxydiert. Ausbeute an Azoxylol ca. 56%.

10. Oxydation in alkalischer Emulsion mit Kaliumpermanganat.

Sie liefert auch Azoxylol, und zwar in schlechterer Ausbeute als bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid.

II. Elektrochemische Oxydation von as. m-Xylidin.

1. Oxydation in saurer Lösung an Bleidioxydanode.

Wie alle starken Oxydationsmittel, so liefert die anodische Oxydation an Bleidioxyd in verdünnter Schwefelsäure das höchste Oxydationsprodukt: 2,4-Dimethylchinol resp. Iminochinol; aber sie liefert es in besserer Ausbeute als rein chemische Oxydationsmittel. Ausbeuten: an Dimethylchinol 12%.

2. Oxydation in saurer Lösung an Platinanoden mit hoher Stromdichte.

Auch hier entsteht Dimethylchinol resp. Iminochinol, aber in etwas schlechterer Ausbeute als an der Bleidioxydanode.

3. Oxydation in saurer Lösung an Platinanoden mit niederer Stromdichte.

Bei *niederer Stromdichte* an Platin kommt zu der Bildung von *Dimethylchinol* diejenige von *Oxyxylochinon*; ausserdem entsteht noch ein *Farbstoff*, dessen Konstitution aber nicht sicher aufgeklärt ist. Wahrscheinlich handelt es sich um einen Triphenylmethanfarbstoff.

4. Oxydation an Platinanoden in konz. Schwefelsäure als Elektrolyt.

In *konz. Schwefelsäure* wird as. m-Xylidin an Platin zu *p-Aminoxylenol* oxydiert; letzteres ist allerdings nur durch Farbreaktionen nachweisbar.

5. Oxydation an Platinanoden in 70-proz. Essigsäure.

Auflösungen der Base in *70-proz. Essigsäure* unter Zusatz von Natriumacetat werden an der Platinanode in geringem Betrage zu Azoxylol oxydiert.

6. Oxydation an Platinanoden in neutralem Elektrolyten.

In *neutralem Elektrolyten* konnte unter keinen Bedingungen Nitrosoxylol isoliert werden, wohl deshalb, weil es unmöglich ist, den Elektrolyten an der Anode wirklich neutral zu halten.

7. Oxydation an Platinanoden in alkalischer Emulsion.

Auch hier entsteht wie in 70-proz. Essigsäure in schlechter Ausbeute Azoxylol.

8. Oxydation an Platinanoden in alkalischer Lösung.

Es konnte kein Lösungsmittel gefunden werden, das erstens oxydationsbeständig gewesen wäre, und zweitens den Strom genügend geleitet hätte.

C. Oxydation von Dimethyl-as.m-xylidin.

2. Chemische Oxydation mit Caro'scher Säure.

Mit neutralisierter *Sulfomonopersäure* erhält man *Dimethylxylidinoxyd*, das aber nicht als solches, sondern nur in Form seines *Pikrates* isoliert werden konnte. (Dieses Aminoxyd war noch unbekannt und ist von *Bamberger* nicht dargestellt worden.)

3. Elektrochemische Oxydation von Dimethylxylidin an Bleidioxydanoden.

Durch elektrochemische Oxydation bekommt man an Bleidioxyd Dimethylchinol in guter Ausbeute (ca. 38—40%).

4. Elektrochemische Oxydation von Dimethylxylidin an Platinanoden mit niederer Stromdichte.

An Platinanoden bei niederer Stromdichte erhält man ebenfalls das gleiche Produkt. Die Ausbeute ist etwas schlechter (ca. 33%).

5. Elektrochemische Oxydation von Dimethylxylidin an Platinanoden mit hoher Stromdichte.

Auch hier ist der Reaktionsverlauf genau der gleiche. Ausbeuten: ca. 12%.

D. Oxydation von Monomethyl-as.m-xylidin.

2. Elektrochemische Oxydation von Monomethyl-as.m-xylidin an Bleidioxydanoden.

Man erhält auch 2,4-Dimethylchinol, das durch Verseifung von Methyliminochinol zu entstehen scheint. Stoffausbeute an Dimethylchinol ca. 40%.

VITA.

Ich, *Paul Hermann Müller* von *Lenzburg* (Kt. Aargau) wurde am 12. Januar 1899 in Olten als Sohn des *Gottl. Müller*, Beamter der S.B.B., und seiner Gattin *Fanny* geb. *Leypoldt*, geboren.

Ich besuchte in Basel die Freie Evangelische Volksschule, die Untere und die Obere Realschule bis zur 4. Klasse. Im Juli 1916 verliess ich die Schule und trat als Laborant bei der Cellonitgesellschaft Dreyfuss & Cie. ein. Ich war dort ein Jahr im analytischen Fabriklaboratorium tätig. Nach Ablauf dieser Zeit trat ich ins wissenschaftliche Versuchslaboratorium des Elektrizitätswerkes Lonza ein. Im Sommer 1918 kehrte ich wieder in die Obere Realschule zurück und bestand im Herbst 1919 mein Maturitätsexamen.

Meine chemischen Studien begann ich im W.-S. 1919/20 zuerst in der Anstalt für anorganische Chemie bei Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter* und ab Februar 1922 in der Anstalt für organische Chemie bei Herrn Prof. Dr. *H. Rupe*. Im Februar 1922 bestand ich das anorganische und physikalisch-chemische, im Dezember 1922 das organische Vorexamen.

Im W.-S. 1921/22 war ich Vorlesungsassistent in der Vorlesung über seltene Metalle bei Herrn Prof. *Fichter*.

Mit der Ausführung vorliegender Arbeit, die auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter* entstand, war ich vom Januar 1923 bis Januar 1925 beschäftigt. Während dieser Zeit war ich III. Assistent im Unterrichts-Laboratorium für anorganische Chemie bei Herrn Prof. *Fichter*.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter* für seine mannigfachen, wertvollen Anregungen und sein mir stets erwiesenes Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten:

A. L. Bernoulli, Fr. Bürki, E. Faust, F. Fichter, A. Hagenbach, H. Kreis, W. Matthies, P. Ruggli, H. Rupe, O. Schüepp, G. Senn, H. Veillon, L. Zehnder, H. Zickendraht.

Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen bestens danken.